

MANUFACTURE OF TRANSFER SHEET

Publication number: JP56166090
Publication date: 1981-12-19
Inventor: NAKAMOTO MITSU HARU; YOSHIDA KOUICHI
Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD
Classification:
- international: **B41M3/12; B44C1/00; B44C1/175; B41M3/12; B44C1/00; B44C1/165; (IPC1-7): B41M3/12**
- european:
Application number: JP19800069956 19800526
Priority number(s): JP19800069956 19800526

Report a data error here

Abstract of JP56166090

PURPOSE:To obtain the transfer sheet improved in the separating properties of a base sheet by a method wherein a hardening material consisting of unsaturated oligomer of ethylene and a polythiol compound is coated and electronic rays are irradiated to form a hardened film, then, a decoration layer and a bonding agent layer are provided thereon sequentially. **CONSTITUTION:**The polythiol compound, having two pieces or more of thiol radicals such as prepolymer or oligomer having unsaturated connection of ethylene, trimethylol propane trithioglycolate or the like in a molecule consisting of unsaturated polyester group and acrylate group, is coated on one surface of the base sheet of several kinds of plastic films, made of polyester, cellophane film or the like, paper or the like, thereafter, electronic rays are projected thereagainst to form the hardened film. Subsequently, the decoration layer and a thermoplastic resin having a good bonding property against a transferred body are coated thereon, thereby improving the resistance to solvent attack and the same to chemicals of the sheet.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-166090

⑪ Int. Cl.³
B 41 M 3/12

識別記号

庁内整理番号
7174-2H

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 転写シートの製造法

⑯ 発 明 者 吉田浩一

所沢市中新井 3-20C-907

⑰ 特 願 昭55-69956

⑱ 出 願 人 大日本印刷株式会社

⑲ 出 願 昭55(1980)5月26日

東京都新宿区市谷加賀町1丁目
12番地

⑳ 発 明 者 中元光治

㉑ 代 理 人 弁理士 小西淳美

東京都杉並区西荻北 4 丁目16-
12

明 細 書

1 発明の名称

転写シートの製造法

2 特許請求の範囲

基体シートの片面に、分子中にエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーもしくはオリゴマーと分子中にエチレン性不飽和結合を有するモノマー及び／又は分子中にチオール基²個以上を有するポリチオール化合物とからなる電子線硬化材料を塗布した後、該塗布面あるいは基体シートの非塗布面より電子線を照射することにより該電子線硬化材料を硬化せしめた後、該硬化膜面に被膜層を設け、次いで該被膜層上に緩衝剤層を設けることを特徴とする転写シートの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、耐薬品性、耐溶剤性等の諸物性に優れた転写層を被膜転写体上に形成しうる転写シートの製造法に関するものである。

従来より転写による給付方法は直接印刷する

ことが困難な物に対しての給付けによく利用されている。例えばホットスタンプと呼ばれる転写シートは数多く存在し紙、合成皮革やプラスチック成形品に簡単に給付けする方法として利用されてきており、広範囲にわたって多数の用途に有効に活用されている。その殆んどは、ポリエステルなどのベースフィルムにアクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ビニル系樹脂等からなる剥離層、更に被膜層あるいは蒸着層、緩衝剤層などを積層したもので、転写後は剥離層が被膜層を保護する保護層として働らく構成になっている。

しかしながら、これらの層は樹脂を溶剤に溶かして作られた印刷インキを用いて製造されるものなので特定の溶剤には耐溶剤性のあるものが得られるが一般にエステル系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族系溶剤に対しては全く耐溶剤性がなかった。

このことは、耐溶剤性を要求される箇所への使用が制限されるばかりか、通常転写後の転写面に文字、マーク等をスクリーン印刷する場合

が多いのであるが、スクリーン印刷時の仕損品の修正がきかないなどの欠点があり耐薬品性、耐溶剤性の優れた転写シートが望まれていた。

本発明は上記欠点を解決するために種々研究した結果転写後に表面を保護する保護層となる転写シートの剥離層を分子中にエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーもしくはオリゴマーと分子中にエチレン性不飽和結合を有するモノマー及び／又はポリチオール類とからなる電子線硬化材料を用いて電子線照射により硬化した膜にすることにより耐溶剤性、耐薬品性が著しく向上することを見い出した。すなわち、電子線照射による硬化は三次元的に架橋した硬化膜となりこの硬化膜は溶剤に対して、非常に溶け難く一般には不溶性膜となる。転写後の表面が該硬化膜で保護される構成にすることにより転写層の耐溶剤性は著しく向上し電子線照射により硬化した膜は基体シートの剥離性が制御できることを見い出し本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用可能な基体シートとしてはポリ

— 3 —

キシメタクリレート、クロテンメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレートなどの各種メタクリレート類などの一種または二種以上と、分子中にエチレン性不飽和結合を有するモノマー、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー類；アクリル酸メチル、アクリル酸 γ -エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド；アクリル酸 γ -(H , H -ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸 γ -(H , H -ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸 γ -(H , H -ジペンチルアミノ)エチル、メタクリル酸 γ -(H , H -

— 3 —

エステルフィルム、セロファンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどの各種プラスチックフィルム、紙、金属箔などの単体あるいは必要に応じて2種以上をラミネートしたシートなどが使用可能である。これらの基体シートには例えばポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂、ポリエーテル系樹脂を溶剤に溶かしたビヒクルに体質原料を添加し更に必要に応じてシリコンなどの撥水剤、撥油剤などを添加したインキ組成物を用いて $0.5 \sim 5 \mu m$ の凹凸を設けることにより艶消ししたものを使用することもできる。更に $5 \mu m$ 以上の凸状保護層を設けたものを用いることも可能である。

電子線照射により硬化可能な電子線硬化材料は分子中にエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーもしくはオリゴマー例えば不飽和ポリエステル類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、クロテンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレートなどの各種アクリレート類、ポリエステルメタクリレート、エポ

— 4 —

ジメチルアミノ)メチル、アクリル酸 γ -(H , H -ジメチルアミノ)プロピル等の不飽和酸の置換アミノアルコールエステル類；エチレンジアールジアクリレート、プロピレンジアールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、 N , ω -ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレンジアールジアクリレート、トリエチレンジアールジアクリレート、ジプロピレンジアールジアクリレート、エチレンジアールジメタクリレート、プロピレンジアールジメタクリレート、ジエチレンジアールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び／又は分子中に3個以上のチオール基を有するポリチオール化合物例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピオネート、ペンタエリズトリチオラクトグリコレートなどを混合して作ることができる。

上記電子線硬化材料を作るときに制限は特になく任意に混合して用いることができるが、通常のコーティング適性を付与するためには上記

プレポリマーもしくはオリゴマーを少量重湯以上、上記モノマー及び／又は上記ポリチオールを少量重湯以下とすることが好ましい。さらに硬化膜の性質として、蒸体シートあるいは蒸体シート上に設けられた熱消し層、凸状模様の対して反着状態であり、転写時には剥離する性質が必要である。該性質は前述の電子線硬化材料により容易に得ることができ性質である。

電子線硬化材料へは、電子線照射以前に硬化することを防止するためにハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノンなどの重合禁止剤を安定剤として添加することもできる。

前述の如くして得られた電子線硬化材料の蒸体シートへの塗布方法としては特に制限はなく通常のグラビア印刷法、オフセット印刷法、オフセットグラビア印刷法、スクリーン印刷法、各種コーティング方法により塗布することができる。

蒸体シートに塗布された電子線硬化材料は真空雰囲気中で低エネルギー電子加速器たとえ

— 一 —

を設けることもできる。

次いで該蒸体シート上に設ける接着層は蒸体シート及び被転写体に接着性の良い熱可塑性樹脂を溶剤に溶かしたビヒクルに顔料などの各種添加剤を添加して得られるインキ組成物を例えばグラビア印刷法、オフセット印刷法、オフセットグラビア印刷法、スクリーン印刷法などの方法により塗布して形成することができる。蒸体シート及び被転写体に接着性の良い熱可塑性樹脂としてはアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリスチロール樹脂、ロジン変性樹脂、変性アルキッド樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ケトン系樹脂、ポリエーテル系樹脂などから蒸体シートの樹脂バインダー及び被転写基材にあわせて一種又は二種以上を選択混合して用いることができる。

上述の如くして得られる本発明の転写シートは、従来のホットスタンプ箔と同様にして使用することができる。被転写体としては、プラス

エネルギーサイエンスインダストリー社製エレクトロカーテンUB30450/30あるいはオットーデューン社製ME-33B150などを用いて連続的に巻取りながら硬化させることができる。この時の電子線照射量は電子線硬化材料が硬化するだけの吸収量で良く、通常 $0.5 \sim 1.0 \text{ Mrad}$ である。

次いで、該電子線硬化膜上に設ける蒸体シートは該電子線硬化膜と接着性が良い樹脂バインダーを溶剤に溶かしたビヒクル中に着色顔料や各種添加剤を加えて得られるインキ組成物を用いてグラビア印刷法、オフセット印刷法、オフセットグラビア印刷法、スクリーン印刷法などによつて形成することができる。樹脂バインダーとしては、一般に印刷インキのバインダーとして使用されているものが使用可能で特に制限はない。また蒸体シートをアルミニウム蒸着などの金属蒸着によつて形成することもできる。蒸着する条件も特に制限はなく一般に行われている金属蒸着法をそのまま適用することができる。また公知の技術により部分的に蒸着を施した蒸体シート

— 二 —

フッ素系フィルム、プラスチックフィルム、布、紙、木製品などに主に適用されるがこの限りではない。

本発明の転写シートを用いて転写するには、本発明の転写シートの接着層面を被転写体に接するように設け転写シートのフィルム面から加熱された蒸体シート又はシリコンゴム板あるいはロールにより該転写シートを被転写体に押し当てることにより接着剤を被転写体に塗布させ、次いで、蒸体シートを剥離することにより転写すればよい。

本発明の方法により得られる転写シートによる転写層は、表面が溶剤、水に不溶性の膜により被覆されているので、耐溶剤性、耐薬品性に非常に優れたものである。

次に本発明の実施例をあげ具体的に説明する。以下の文中において「部」は「重量部」である。実施例 1

厚み 2.5 mm のポリエステルフィルム（東レ社製、ルミラ）の片面に下記組成の電子線硬化材料

ポリゴエステルアクリレート (東亜合成社製アロニックスMF030)	45部
ポリゴエステルアクリレート (同社製 X5/3A)	49.5部
トリメタロールエタントリアクリレート	5部
ハイドロキノン	0.5部

を原厚40μmのグラビアベタ版にて全面均一にコートし300m/minの速度で巻き取りながら窒素雰囲気中で150 Torr, 5 mm Aのカーテン状電子線により2 Mradの線量を照射した。次いで下記組成の印刷インキ

ポリウレタン樹脂 (住友バイエルウレタン社製アモロール130)	10部
酢酸エチル	3.5部
メチルエチルケトン	3.5部
セピア顔料	2.0部

を使用して網点グラビア版にて木目柄を印刷した。次いで該印刷面に下記組成の接着剤層形成用インキ

アクリル系樹脂(藤倉化成社製)	20部
酢酸エチル	30部
メチルエチルケトン	30部
セピア顔料	20部

ポリウレタンアクリレート (日本合成社製XPF-100T)	70部
トリメタロールプロピントリアクリレート (北星石油化学工業社製)	28.5部
ハイドロキノン	0.5部

にしてコーティングし電子線硬化した。次いで実施例1と同様にして塗布層、接着剤層を設け、転写シート(四)を得た。得られた転写シート(四)を実施例1と同様にしてA B 8樹脂板に接着剤層を接着させた後、電子線硬化膜と脱消し層の間を剥離させて転写した後耐溶剤性テストを行った。その結果、何の変化もみられなかった。

実施例 3

厚み2.5mmのポリエステルフィルム(ダイヤホイル社製)の片面に実施例1と同様に電子線硬化材料をコーティングし次いで硬化させた。

該硬化面側に真空中(10⁻⁵ Torr程度)でアルミニウムを500Å厚度の厚みに蒸着層を施した。更に該アルミニウム蒸着面に下記組成の接着剤層形成用インキを

を原厚40μmのグラビアベタ版にて全面均一にコートして転写シート(A)を得た。

上記転写シート(A)をA B 8樹脂板に密着させ、表面温度200℃のシリコンゴムローラーにて圧65kg/cm²、走行スピード15mm/秒の条件で転写した。得られた木目柄の転写製品は酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、エチルアルコールをそれぞれ綿布(カナヤン3号)に浸ませた物で半擦型摩擦試験機にて200g荷重、50回こすり試験を行ったが何の変化もみられなかった。

実施例 2

厚み2.5mmのポリエステルフィルム(東レ社製ミラール)の片面にポリエステル樹脂と平均粒子とワックス及び溶剤とからなる艶消しインキを原厚2.5mmのグラビアベタ版で全面に均一にコーティングしてポリエステルフィルムの片面に艶消し層を設けた。次いで下記組成の電子線硬化材料を実施例1と同様に

アクリル系樹脂(藤倉化成社製)	25部
顔料	10部
酢酸エチル	35部
メチルエチルケトン	40部

グラビアベタ版40μm版で全面均一にコートし転写シート(四)を得た。

得られた転写シート(四)を実施例1と同様にしてA B 8樹脂板に転写して、金属光沢を有するA B 8樹脂板を得た。金属光沢面の耐薬品性を電子線硬化材料のかわりに溶剤乾燥型アクリル系樹脂を用いて得られた転写シート(四)の転写面と比較しながらテストした。下記に示す結果は変色するのに要した時間である。

	5% H ₂ O ₂ 水溶液	5% NaOH 水溶液
本発明の転写シート(四)の転写面	20 hr	36 hr
従来の転写シート(四)の転写面	12 hr	12 hr

実施例 4

艶消しポリエステルフィルム2.5mm(東レ社製X53)の片面にポリエステル樹脂と体質顔

料を含むインキで凸状模様の層を設け次いで含エチレン性不飽和結合ポリマーとポリチオールとの混合物（W R グレース社製 R O 2 6 / 1 U）からなる電子線硬化材料を版厚 40 μ のグラビアベタ版で全面均一に塗布し実施例 1 と同様の方法にて 5 Mrad の線量の電子線を照射し硬化させた。該硬化膜面に実施例 1 と同一インキ、同一方法により木目の絵柄層を設け、次いで接着剤層を設けて、転写シート ② を得た。得られた転写シート ② を用いて実施例 1 と同様にしてポリスチロール樹脂板に接着剤層を接着させ電子線硬化膜と凸状模様の層の間で剥離させて転写した。転写層の耐磨耗性を実施例 1 と同様の方法でテストしたが何の変化もみられなかつた。比較例 1 ～ 3

厚み 25 μ のポリエステルフィルム（東レ社製）の片面に下記組成 1 ～ 3 よりなる剥離層構成用インキを 40 μ のグラビアベタ版を用いて全面に均一にコートし透明剥離層を設けた。

（インキ 1）；還元ゴム 20 部、トルエン 40 部、

酢酸エチル 40 部

— / 5 —

（インキ 2）；アクリル樹脂 35 部、メチルエチルケトン 40 部、

酢酸エチル 35 部

（インキ 3）；還元系樹脂 35 部、メチルエチルケトン 40 部、

酢酸エチル 35 部

次いで実施例 1 と同様にして印刷インキを用いて木目柄を印刷し、次いで接着剤層形成用インキを用いて接着剤層を設け、従来より存在する転写シート ④、⑤、⑥ を得た。

得られた転写シート ④、⑤、⑥ を上記実施例 1 と同様にして、A B 樹脂板に転写した。得られた転写物を学振型摩擦試験機を用いてトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチルアルコールを覆せた織布（カナキン 3 号）にて 300 g の荷重をかけ 50 回こすり表面の変化を調べた。耐磨耗試験結果は下記の通りであった。

— / 6 —

転写シート	トレン	酢酸エチル	メチルエチルケトン	エチルアルコール
A（本発明による転写シート）	○	○	○	○
B（"）	○	○	○	○
C（"）	○	○	○	○
D（従来の転写シート）	×	×	×	○
E（"）	×	×	×	△
F（"）	△	×	×	△

×；絵柄がくずれなくなる

△；絵柄がぼける

○；絵柄に変化なし

代理人 弁理士 小 西 淳 美

